

## 明 細 書

### 基板上への窒化物薄膜の成長方法及び窒化物薄膜装置

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、窒化物薄膜の内部電界を制御する方法及びその窒化物薄膜装置に関するものである。

#### 背景技術

- [0002] 従来は、基板上への窒化物薄膜の成長において、窒化物薄膜の内部電界を制御するには、1000度以上の温度で制御する方法が主体であった。

#### 発明の開示

- [0003] しかしながら、上記した従来の方法では、1000度以上の高い温度を加えることになり、それまでに行った基板表面処理の効果を打ち消してしまうため、任意のマスクパターンで窒化物薄膜の極性を制御することは困難であった。
- [0004] 本発明は、上記状況に鑑み、低温プロセスで窒化物薄膜の極性方向を制御することができる基板上への窒化物薄膜の成長方法及び窒化物薄膜装置を提供することを目的とする。
- [0005] 本発明は、上記目的を達成するために、〔1〕基板上への窒化物薄膜の成長方法において、基板上へ窒化物薄膜を成長させる場合に、溶液を用いる低温プロセスにより窒化物薄膜の極性方向を制御することを特徴とする。
- [0006] 〔2〕上記〔1〕記載の基板上への窒化物薄膜の成長方法において、前記基板がサファイア基板であり、前記低温プロセスとして $H_2$ クリーニングを行ったサファイア基板を酸性溶液で処理することを特徴とする。
- [0007] 〔3〕上記〔2〕記載の基板上への窒化物薄膜の成長方法において、前記酸性溶液が硝酸であることを特徴とする。
- [0008] 〔4〕上記〔1〕記載の基板上への窒化物薄膜の成長方法において、前記基板を $H_2$ クリーニングした後マスクを形成して溶液処理することで、窒化物薄膜にパターンニングされた極性方向が異なる領域を形成することを特徴とする。
- [0009] 〔5〕窒化物薄膜装置であって、上記〔1〕記載の基板上への窒化物薄膜の成長方法

を用いて得られる。

[0010] [6]上記[5]記載の窒化物薄膜装置が、c面サファイア( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )基板上に+c面で成長するGa面と、-c面で成長するN面とを有することを特徴とする。

[0011] [7]上記[5]記載の窒化物薄膜装置が、素子が分離された装置や表面が周期的にパターン化された装置であることを特徴とする。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の実施例を示すGaN極性構造の模式図である。

[図2]本発明の実施例を示すGaN極性構造の各部の極性を示す平面図(観察平面)である。

[図3]硝酸処理によるN面成長においてサファイア基板の $\text{H}_2$ クリーニングの有無の違いを示す図である。

[図4]硝酸処理後の表面元素比を比較する図である。

[図5]基板表面を比較する図である。

[図6]本発明にかかるフォトリソによるマスクを用いて部分的に硝酸処理したサファイア基板上に両極性のGaNが形成されていることを示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[0014] 図1は本発明の実施例を示すGaN極性構造の模式図、図2はその各部の極性を示す平面図(観察平面)である。

[0015] 図1において、1はc面サファイア( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )基板、2はそのサファイア基板1上で+c面に成長するGa面、3はそのサファイア基板1上で-c面に成長するN面である。Ga面2はサファイア基板1の $\text{H}_2$ クリーニングを行い、また、N面3はサファイア基板1の $\text{H}_2$ クリーニングと窒化を行うことにより得られる。なお、N面3はアルカリ溶液でエッチングが可能である。

[0016] このように、1つのサファイア基板上に両極性のGaN薄膜を成長させることができる。

[0017] かかる両極性のGaN薄膜を成長させるためには、サファイア( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )(0001)基板を $\text{H}_2$ クリーニング処理した上で、部分的に硝酸処理を行うために、フォトリソを用いてその基板上に任意のマスクを形成する。このような基板を硝酸溶液に浸漬する。

- [0018] 因みに、本発明のサファイア基板の $H_2$  クリーニング処理を行った上での硝酸溶液処理の条件としては、硝酸( $HNO_3$ )濃度が6–63%、温度が40℃、時間が0–10min(分)であり、従来の高温窒化処理の条件(比較例)としては、 $NH_3$ の割合(分圧)が50%、温度が750–1100℃、時間が5min(分)である。
- [0019] 図3は硝酸処理によるN面成長においてサファイア基板の $H_2$  クリーニングの有無の違いを示す図であり、図3(a)はかかる $H_2$  クリーニングを行った場合(本発明の場合)を示す図、図3(b)はかかる $H_2$  クリーニングを行わなかった場合(比較例)を示す図である。
- [0020] 因みに、評価方法としては、界面や基板表面の観察には、XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)、AFM(原子間力顕微鏡)、RHEED(Reflectance high energy electron diffraction)を用いる。また、バッファ層の熱処理による変化は、XRD(X-ray diffractometry)強度、AFM(原子間力顕微鏡)により観察する。更に、成長層の様子は、XRD(X-ray diffractometry)強度、XRC半値全幅により確認することができる。
- [0021] 図3(a)に示すように $H_2$  クリーニングを行った場合には、窒化物薄膜の表面はN面極性特有の六角形のファセットが多数観察されるが、図3(b)に示すように $H_2$  クリーニングを行わなかった場合には、薄膜成長が不十分でその表面は非常に荒れていることが分かる。
- [0022] 図4は硝酸処理後の基板表面元素比を比較する図であり、図4(a)は従来の高温窒化処理温度に対する基板表面元素比を示し、横軸は窒化温度(℃)、縦軸は原子濃度(atomic concentration)(%)、図4(b)は本発明の硝酸処理時間に対する基板表面元素比を示す図であり、横軸は硝酸処理時間(分)、縦軸は原子濃度(%)をそれぞれ示している。なお、図中、○は酸素、△はAl、□はN(窒素)を示している。
- [0023] 図4(a)に示す高温窒化処理の場合、処理温度が高くなるにしたがって、サファイア基板表面の酸素濃度の割合が減少し、その代わりに窒素濃度の割合が増加している。これは、高温窒化処理によりサファイア基板表面に窒素原子が吸着して取り込まれ、基板表面の元素比が変化してしまっていることを示す。

- [0024] 一方、図4(b)に示す硝酸処理の場合、処理時間が長くなっても窒素原子の吸着は観察されず、 $H_2$  クリーニング処理後のサファイア基板表面の元素比を維持していることが分かる。
- [0025] 図5は基板表面を比較する図であり、図5(a)は基板の処理前の状態、図5(b)は、本発明の硝酸による処理を10秒間行った後の状態、図5(c)は硝酸処理を10分間行った後の状態、図5(d)は従来的高温窒化処理を5分間行った後の状態をそれぞれ示す図である。
- [0026] 図面上白く見えるのが、基板の[1-100]と[11-20]方向から電子線を入射したときのRHEEDパターンである。従来的高温窒化処理後AlNが形成されていることを示すRHEEDパターンが得られる(同じ入射方向に対してパターンが逆転)が、図5(a)と図5(c)のRHEEDパターンを比較しても変化がないことから、硝酸処理によってサファイア基板表面にAlNが形成されていないことが分かる。
- [0027] 図6は本発明にかかるフォトレジストによるマスクを用いて部分的に硝酸処理したサファイア基板上に両極性のGaNが形成されていることを示す図である。
- [0028] 図6(a)から分かるように、Ga面領域12、N面領域11、Ga面領域13を1つの基板上に同時に成長させることができる。
- [0029] なお、図6(b)には、N面領域11とGa面領域13との境界部分の拡大図が示されており、フォトレジストによるマスクの通りにはっきりと境界領域が制御されていて、マスクの形状により任意の大きさでN面領域11とGa面領域13を成長できることが分かる。
- [0030] また、本発明の基板上への窒化物薄膜の成長方法を用いて得られる窒化物薄膜装置は、その極性方向を任意に制御できるので、素子が分離された装置(デバイス)や表面が周期的にパターン化された基板(装置:デバイス)として構成することができる。
- [0031] なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。
- [0032] 以上、詳細に説明したように、本発明によれば、低温プロセスで窒化物薄膜の極性方向を制御することができる基板上への窒化物薄膜の成長方法及び窒化物薄膜装置を提供することができる。

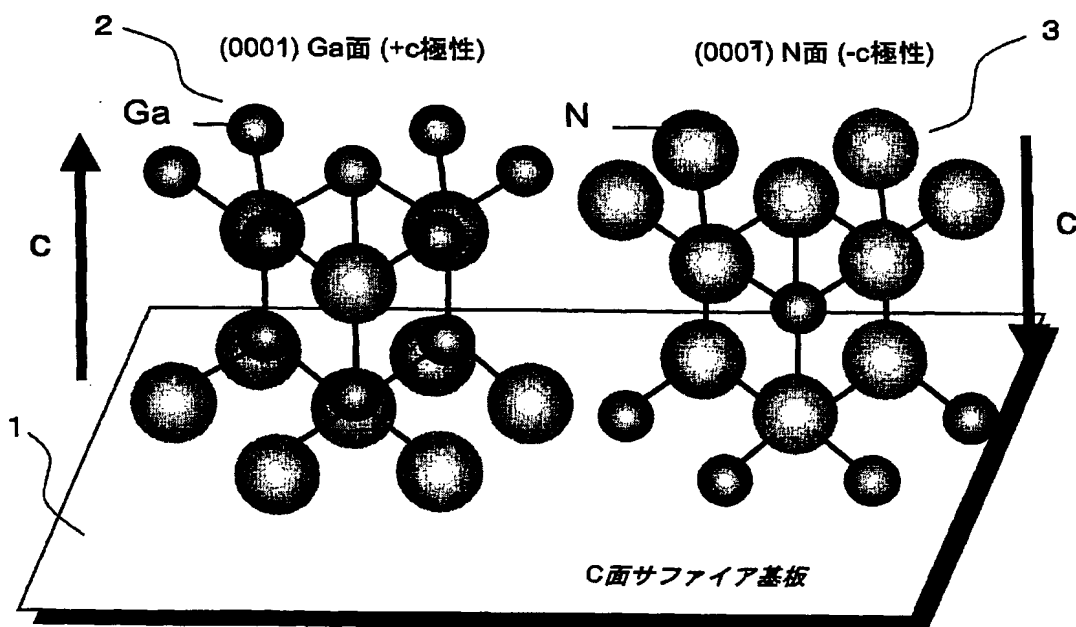
### 産業上の利用可能性

[0033] 本発明の基板上への窒化物薄膜の成長方法及び窒化物薄膜装置は、低温プロセスで窒化物薄膜の極性方向を制御可能であり、発光デバイスや電子デバイスへ利用可能である。

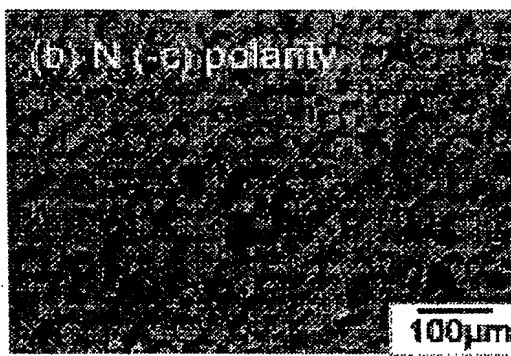
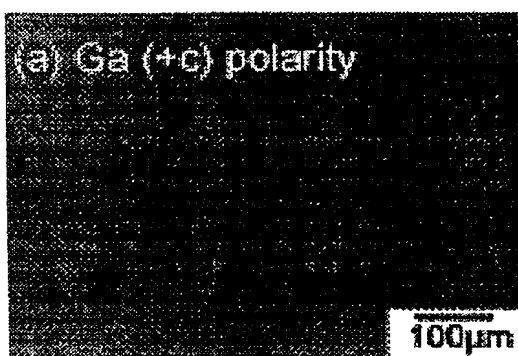
## 請求の範囲

- [1] 基板上へ窒化物薄膜を成長させる場合に、溶液を用いる低温プロセスにより窒化物薄膜の極性方向を制御することを特徴とする基板上への窒化物薄膜の成長方法。
- [2] 請求項1記載の基板上への窒化物薄膜の成長方法において、前記基板がサファイア基板であり、前記低温プロセスとして $H_2$  クリーニングを行ったサファイア基板を酸性溶液で処理することを特徴とする基板上への窒化物薄膜の成長方法。
- [3] 請求項2記載の基板上への窒化物薄膜の成長方法において、前記酸性溶液が硝酸であることを特徴とする基板上への窒化物薄膜の成長方法。
- [4] 請求項1記載の基板上への窒化物薄膜の成長方法において、前記基板を $H_2$  クリーニングした後マスクを形成して溶液処理することで、窒化物薄膜にパターンニングされた極性方向が異なる領域を形成することを特徴とする基板上への窒化物薄膜の成長方法。
- [5] 請求項1記載の基板上への窒化物薄膜の成長方法を用いて得られる窒化物薄膜装置。
- [6] 請求項5記載の窒化物薄膜装置が、c面サファイア( $Al_2O_3$ )基板上に+c面で成長するGa面と、-c面で成長するN面とを有する装置であることを特徴とする窒化物薄膜装置。
- [7] 請求項5記載の窒化物薄膜装置が、素子が分離された装置や表面が周期的にパターン化された装置であることを特徴とする窒化物薄膜装置。

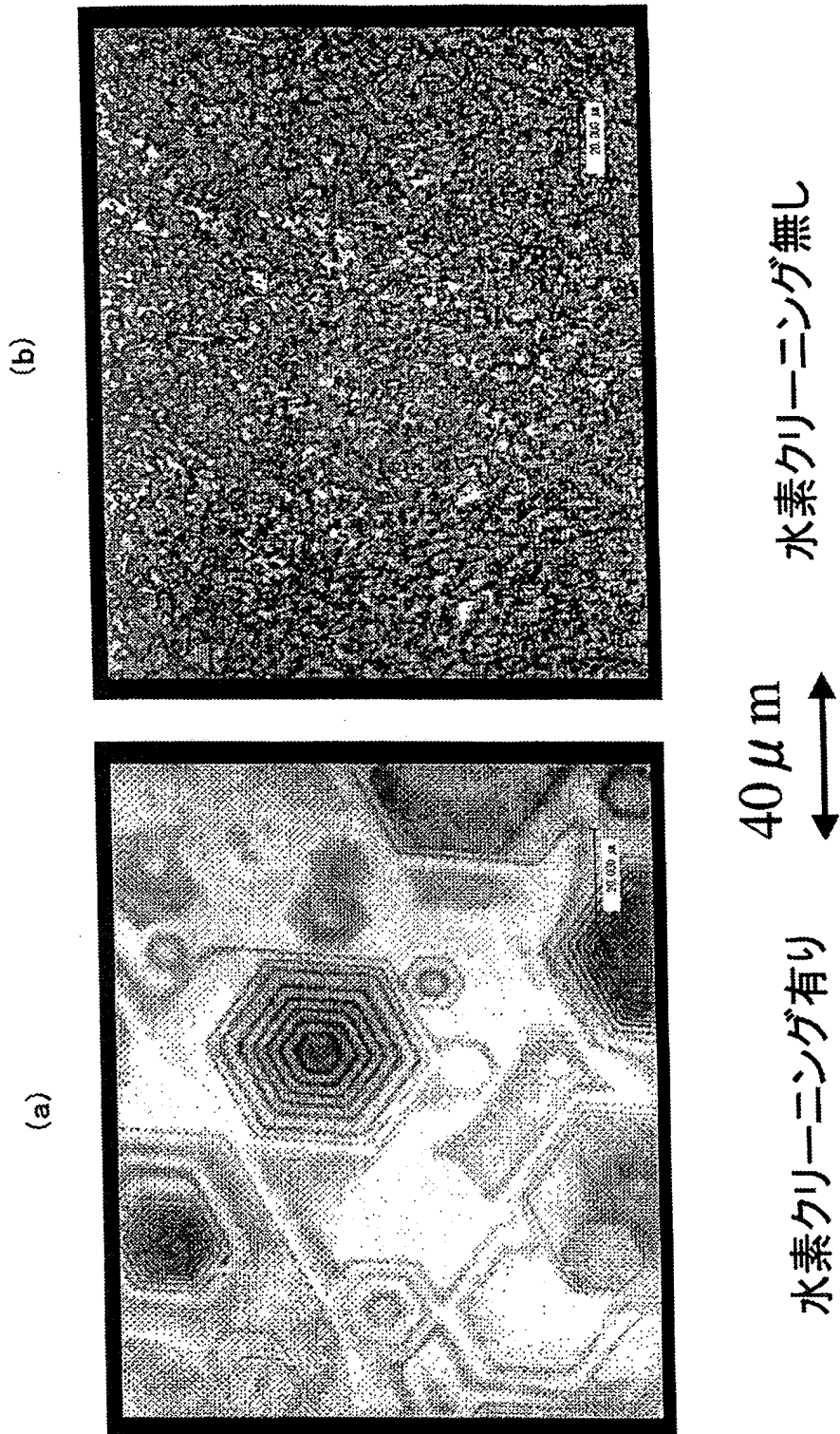
[図1]



[図2]

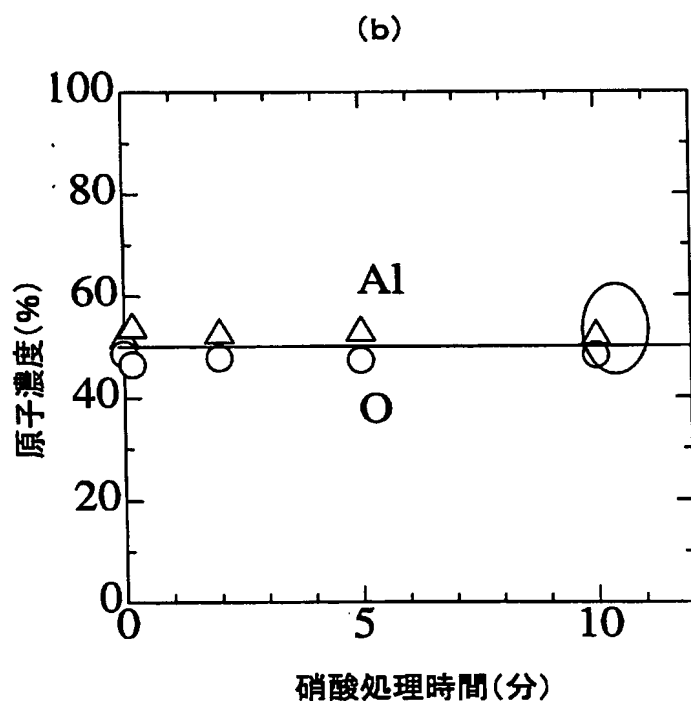
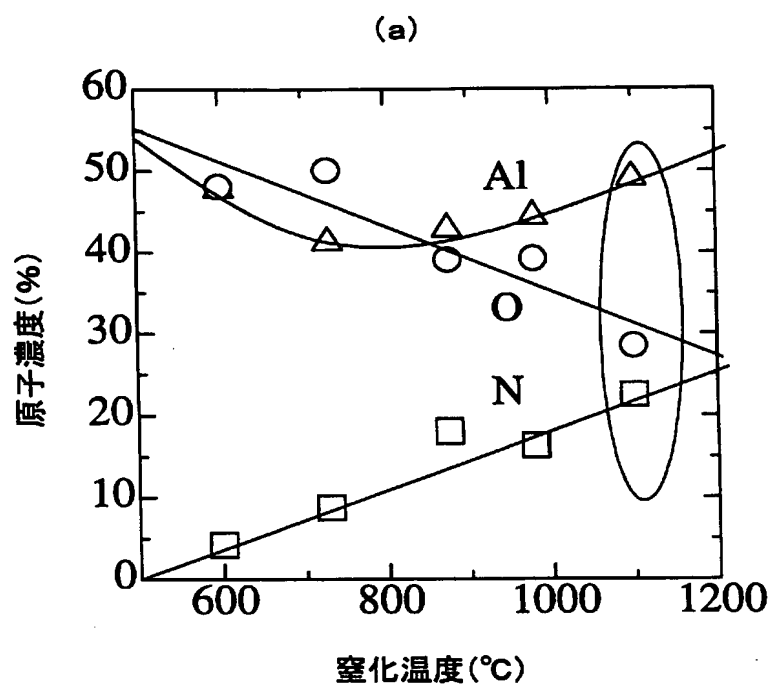


[図3]

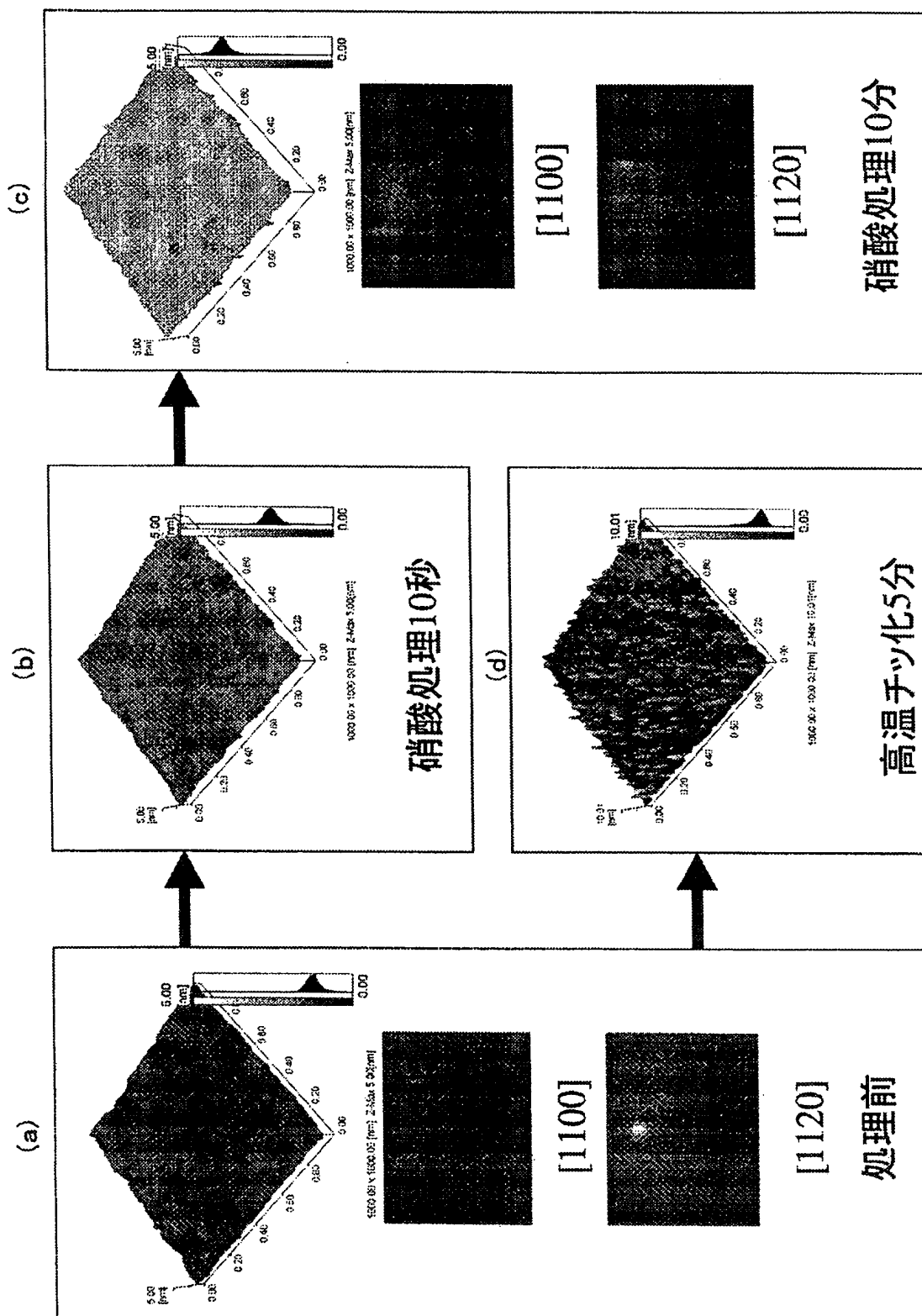




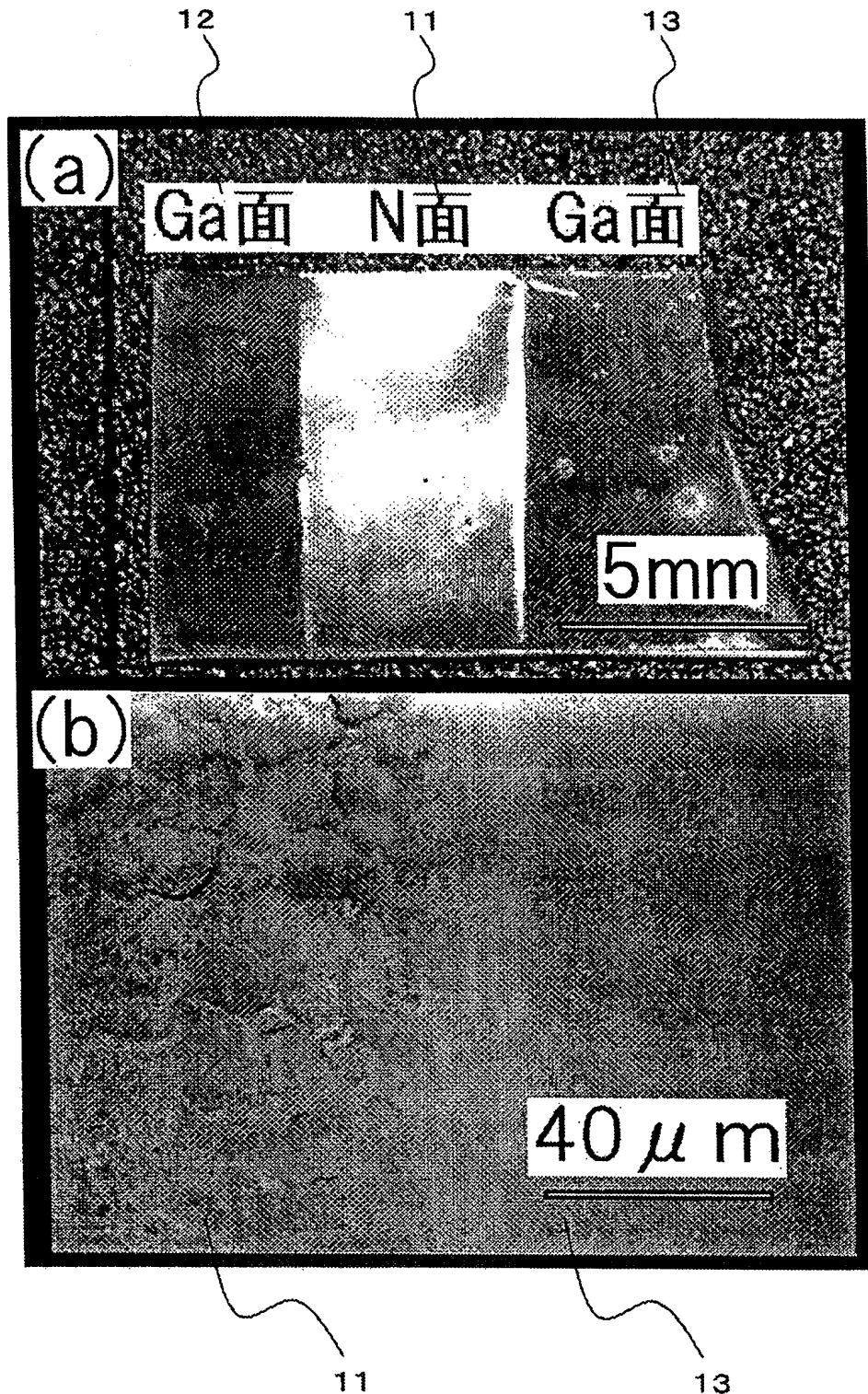
[図4]



[図5]



[図6]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008351

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-270525 A (Futaba Corp.), 20 September, 2002 (20.09.02), Full text (Family: none)	1, 5 2-4, 6-7
P, X P, A	JP 2004-022563 A (Sony Corp.), 22 January, 2004 (22.01.04), Full text (Family: none)	1, 5 2-4, 6-7
A	JP 2001-185487 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 06 July, 2001 (06.07.01), Full text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 July, 2004 (28.07.04)

Date of mailing of the international search report  
17 August, 2004 (17.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/008351

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-142406 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 16 May, 2003 (16.05.03), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 6-326416 A (Toshiba Corp.), 25 November, 1994 (25.11.94), Full text & US 5432808 A	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L33/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/205, H01L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-270525 A (双葉電子工業株式会社) 2002. 09. 20, 全文,	1, 5
A	(ファミリーなし)	2-4, 6-7
PX	JP 2004-022563 A (ソニー株式会社) 2004. 01. 22, 全文,	1, 5
PA	(ファミリーなし)	2-4, 6-7
A	JP 2001-185487 A (日本真空技術株式会社) 2001. 07. 06, 全文,	1-7
	(ファミリーなし)	
A	JP 2003-142406 A (日本電信電話株式会社) 2003. 05. 16, 全文,	1-7
	(ファミリーなし)	
A	JP 6-326416 A (株式会社東芝) 1994. 11. 25, 全文,	1-7
	& US 5432808 A	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 07. 2004

国際調査報告の発送日

17. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池淵 立

4 R

8831

電話番号 03-3581-1101 内線 3469